Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Rabat

Année Universitaire 2014/2015

Filière SMP-SMC
Module : Chimie des Solutions
Réactions d'oxydo-réduction et piles électrochimiques
(Exercices de révision)

Exercice I

On considère la pile symbolisée par:
Cu / Cu^{2+} (0,1M) // Fe^{2+} (0,1 M) /Fe

1) Calculer le potentiel de chaque électrode.
2) Indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes. Calculer la fem de la pile en question.
3) Ecrire l'équation de la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.
4) Faire un schéma de la pile sur lequel on précisera le sens du courant électrique et celui de circulation des électrons. Indiquer les sens de migration des ions dans le pont salin.
5) Calculer, à l'équilibre, le potentiel de chacune des électrodes et la concentration des ions Cu^{2+} et Fe^{2+}.

Données : E°(Cu^{2+} / Cu)=0,34V ; E°(Fe^{2+} / Fe)= -0,44V

(Contrôle 2005/2006)

Exercice II

On considère la pile Mn(s) /$Mn(OH)_2$(s)// Cu^{2+}(10^{-2}M) /Cu(s) dont le fil de manganèse
(Mn(s) est plongé dans une solution saturée de $Mn(OH)_2$(s) de pH égal à 9,86.

1) Exprimer Ks d'une part, en fonction des concentrations des ions OH^- et Mn^{2+} et d'autre part, en fonction de S. Déterminer les valeurs de S et de Ks.
2) Calculer le potentiel de chacune des électrodes et donner le schéma de la pile en question, en précisant la polarité de ses pôles. Donner la valeur de la fe.m. de cette pile.
3) Indiquer les demi-réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu au niveau de chacune des électrodes et donner la réaction globale de la pile.
4) Déterminer le potentiel standard E°(Mn^{2+} Mn(s) du couple Mn^{2+}/Mn(s).
5) Après une certaine durée de fonctionnement, le pH de l'anode devient égal à 9,0. Calculer, dans ce cas, la fem de la pile.
6) Calculer à l'équilibre, le potentiel de chaque électrode, ainsi que le pH de l'anode.

Données: E°(Cu^{2+}/Cu(s) = O,34V; E°(Mn(OH)(s)/ Mn)=-1,56V

N.B.: Ks et S désignent respectivement le produit de solubilité et la solubilité de Mn(OH)(solide) et s désigne l'état solide.

Exercice III

On considère une solution A, qui contient Fe^{3+} et Fe^{2+} à des concentrations initriales respectivement égales à 0,1M. On ajoute, sans variation de volume, NaOH à cette solution.

1) Ecrire les réactions de précipitation de $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$.
2) Donner les expressions des produits de solubilité, K_s ($Fe(OH)_3$, s) et K_s ($Fe(OH)_2$, s), respectivement en fonction de [Fe^{3+}], [OH^-], et de [Fe^{2+}], et[OH^-]. Calculer le pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$.
3) 0n réalise la pile suivante:

Pt / Fe^{3+} (0,1M) ; Fe^{2+} (0,1M) *pH=1//* Zn^{2+}(0,1M) / *Zn*
Soultion A — Solution B

a- Calculer le potentiel des électrodes et préciser les demi-réactions d'oxydoréduction qui y ont lieu en indiquant l'anode et la cathode. Déterminer la f.e.m. de la pile.

b- Donner la réaction globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

c- On ajoute (*dans les conditions initiales*), sans variation de volume, NaOH dan la solution A. Le pH (à l'équilibre) étant égal à 3, déterminer dans ce cas, la nouvelle force électromotrice de la pile.

d- Calculer le potentiel standard apparent E°($Fe(OH)_3$,(s) / Fe^{2+}).

e- Que devient la fem de la pile lorsque le pH de la solution A est égal à 8. Déterminer dans ces conditions, le potentiel standard apparent E°($Fe(OH)_3$,s / $Fe(OH)_2$,s).

Données: RTFLnX= 0,06 logX; E°(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77V ; E°(Zn^{2+}/ Zn) = -0,76V ;
Ks($Fe(OH)_3$,s)=K_{1s} = 10^{-37}; Ks($Fe(OH)_2$, s)=K_{2s} = 10^{-15}.

(Contrôle 2008/2009)

Exercice IV

Soit une électrode constituée d'une lame de Pb plongée dans une solution saturée de $PbSO_4$ et où ont lieu les réactions suivantes:

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$$

$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

1) Donner la réaction globale et exprimer le potentiel E de cette électrode, d'une part en fonction de E°(Pb^{2+}/Pb) et [Pb^{2+}] et d'autre part, en fonction de E°($PbSO_4$/Pb) et [SO_4^{2-}].
2) Calculer le produit de solubilité, Ks, de $PbSO_4$ sachant que E°(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 V et E°($PbSO_4$/Pb)=- 0,37V.
3) Calculer la solubilité S de $PbSO_4$ et déterminer le potentiel de l'électrode.
4) On réalise une pile en associant cette électrode à une électrode à hydrogène (dans les conditions standard). Lorsque la solution acide de l'électrode à hydrogène est une solution de CH_3CO_2H (1 M), la fe.m. de la pile considérée est égale à 0,1 V. Déterminer la concentration en ions H_3O^+ de la solution acide et en déduire la valeur de la constante d'acidité Ka de l'acide acétique sachant que le facteur de dissociation I $<$ 0,025.

(Examen 1994)

Exercice V

On considère une pile constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution de $Zn(NO_3)$ (10^{-2} M) et d'une lame d'argent plongée dans une solution de $Ag(NO_3)$ (10^{-1} M). Un milliampèremètre branché aux bornes de cette pile indique que le courant électrique circule de l'électrode d'argent vers celle de zinc.

1) Donner le schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
2) Donner les réactions qui ont lieu au niveau de chaque électrode ainsi que la réaction globale.
3) Sachant que les potentiels E_a de l'anode, et E_c de la cathode sont tels que Ea =-0,819 V et E_c = 0,741 V, déterminer les valeurs des potentiels standards E°(Zn^{2+}/ Zn(s)) et E°(Ag^+/Ag(s).
4) La f.e.m. de la pile devient , après une certaine durée d'utilisation , égale à 1,500 V, calculer dans ce cas le rapport R = $[Ag^+]^2$ / [Zn^{2+}].
5) On ajoute de la soude (NaOH) dans les solutions $Zn(NO_3)$ (10^{-2} M) et $Ag(NO_3)$ (10^{-1} M) jusqu'à ce que le pH de l'électrode de Zn devienne égal à 7,5 et celui de l'électrode de Ag reprenne la valeur 8,4. Sachant qu'on a précipitation de $Zn(OH)_2$ et de Ag(OH), et que la fem de la pile dans ce cas est égale à 1,560 V, calculer le produit de solubilité Ks(Ag(OH).

N.B. : les potentiels donnés sont mesurés par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

Donnée: Ks($Zn(OH)_2$ = 1,0 10^{-17}

Exercice VI

A- On prépare des solutions aqueuses acides, **A** et **B,** qui contiennent respectivement des ions Ag^{+} (0,1M) et Ni^{2+} (10^{-2} M). On ajoute, sans variation de volume, NaOH à ces solutions jusqu'à apparition de précipités.

1) Donner les réactions de précipitation qui ont lieu dans les deux solutions.
2) Calculer, dans les deux cas, la valeur du pH de début de précipitation, et déterminer à pH= 8 les concentrations de Ag^{+} et Ni^{2+}.

B - On réalise avec ces solutions la pile suivante:

Ag (s)/ Ag^{+} (0,l M), pH = 6 // Ni^{2+} (0,01M), pH = 6 /*Ni* (s)

Solution A **Solution B**

1) Déterminer le potentiel de chacune des électrodes et en déduire leur polarité. Calculer la f.e.m de la pile en question.
2) On ajoute NaOH dans les deux électrodes jusqu'à ce que leur pH devienne, à l'équilibre, égal à 8.

a) Calculer la nouvelle f.e.m de la pile et donner la réaction globale.

b) Déterminer les potentiels apparents E°($Ni(OH)_2$(s)/Ni(s) et E°(AgOH(s)/Ag(s)

c) Peut-on changer la polarité des électrodes en modifiant leur pH? Justifier votre réponse.

Données: pKs(Ag(OH)(s) = 7,7 ; pKs($Ni(OH)_2$=17 ; E°(Ag^{+}/Ag (s)) = $E°_1$=0,80 V; E°(Ni^{2+}/Ni(s) =E^0_2=-0,25;

(RTF)LnX = 0,061ogX

(**Examen juin 2003**)

Corrigé

Exercice I

On considère la pile symbolisée par:
Cu / Cu^{2+} (0,1M) // Fe^{2+} (0,1 M) /Fe

1) Calculer le potentiel de chaque électrode ainsi que la fem de la pile en question.

Demi-réactions d'oxydo-réduction :

- Electrode de cuivre

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

$$\Delta G_1 = -2\,FE_{Cu} = \Delta G_1^0 + RTLnQ = -2FE^0_{Cu} + RTLn\frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} - \frac{RT}{2F}Ln\frac{1}{[Cu^{2+}]} = E^0_{Cu} - \frac{0{,}06}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}06}{2}\log[Cu^{2+}]$$

$$E_{Cu} = 0{,}34V + 0{,}03\log[Cu^{2+}] = (0{,}34 - 0{,}03)V = 0{,}31V$$

- Electrode de Fer

$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$

$$\Delta G_2 = -2\,FE_{Fe} = \Delta G_2^0 + RTLnQ = -2FE^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + RTLn\frac{1}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{Fe} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{2F}Ln\frac{1}{[Fe^{2+}]} = E^0_{Cu} - \frac{0{,}06}{2}\log\frac{1}{[Fe^{2+}]} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}06}{2}\log[Fe^{2+}]$$

$$E_{Fe} = -0{,}44V + 0{,}03\log[Fe^{2+}] = (-0{,}44 - 0{,}03)V = -0{,}47V$$

2) Indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes. Calculer la fem de la pile en question.

On constate que $E_{Cu} > E_{Fe}$, ce qui permet de conclure que :
-L'électrode de cuivre est la cathode et celle de fer est l'anode.
- Demi-réactions d'oxydo-réduction :

On a oxydation à l'anode (fer) et réduction à la cathode (Cuivre). Ceci permet d'écrire :

- dans l'électrode de cuivre:

  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu \qquad \Delta G°_1 = -2FE_{Cu}$

- dans l'électrode de fer :

  $Fe = Fe^{2+} + 2e^- \qquad -\Delta G°_2 = 2FE_{Fe}$

Calcul de la fem

La fem (ΔE) de la pile est égale à la différence de potentiel entre la cathode est l'anode.

$\Delta E = E_{Cu} - E_{Fe} = 0,31V + 0,47V = 0,78V$

3)- Ecrire l'équation de la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

La réaction de fonctionnement de la pile s'écrit :

$$Cu^{2+} + Fe \leftrightarrow Cu + Fe^{2+} \qquad \Delta G_G = \Delta G_1 - \Delta G_2 = -2F(E_{Cu} - E_{Cu})$$

A l'équilibre on a :

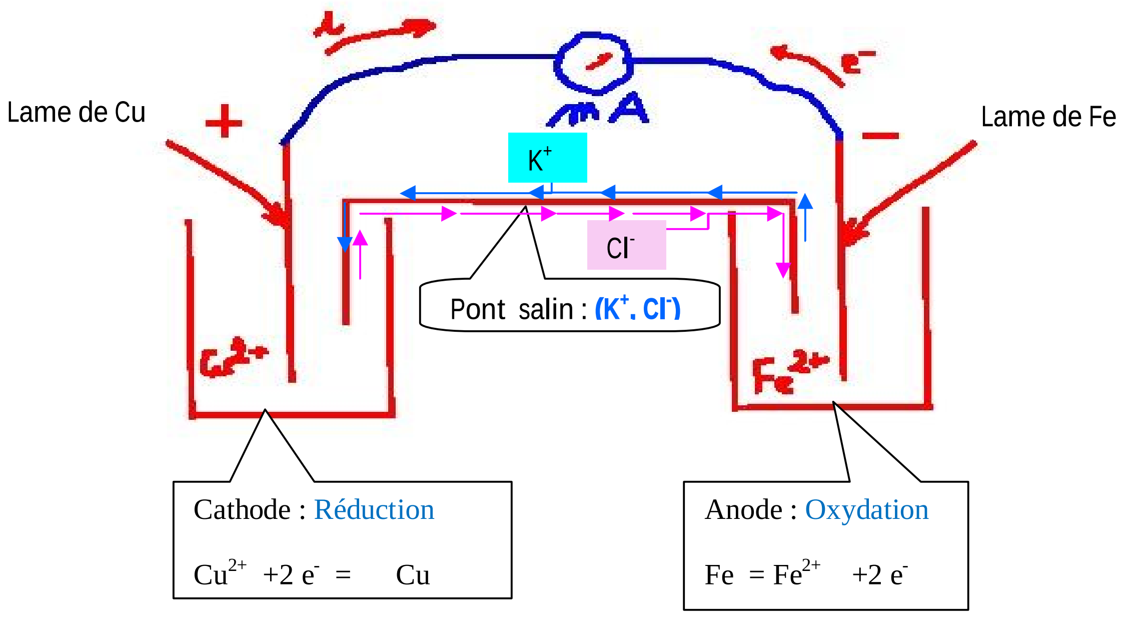
$$\Delta G_G = \Delta G_G^0 + RTLnK = 0$$

$$RTLnK = -\Delta G_G^0 = 2F(E_{Cu}^0 - E_{Fe}^0) = 2F\Delta E^0 \rightarrow \frac{RT}{2F}LnK = \Delta E^0 \rightarrow \frac{0,06}{2}logK = \Delta E^0$$

$0,03logK = 0,78 \leftrightarrow logK = 26 \leftrightarrow K = 10^{26}$

4) Faire un schéma de la pile sur lequel on précisera le sens du courant électrique et celui de circulation des électrons. Indiquer les sens de migration des ions dans le pont salin.

Le schéma de la pile est donné ci-après:



Migration des ions dans le pont salin

Les demi-réactions d'oxydo-réduction montrent que dans la cthode on a disparition des ions Cu^{2+}, alors qu'à l'anode on a formation des ions Fe^{2+}. Pour assurer l'électroneutralité, les ions K^{+} migrent vers la catohode (pour remplacer Cu^{2+}) , et les anions Cl^{-} migrent vers l'anode pour s'associer aux ions Fe^{2+} formés.

5)- Calculer, à l'équilibre, le potentiel de chacune des électrodes et la concentration des ions Cu^{2+} et Fe^{2+}.
A l'équilibre :

$\Delta G_G = \Delta G_1 - \Delta G_2 = -2\,F(E_{Cu} - E_{Cu}) = 0$
D'où
$E_{Cu} = E_{Cu}$
$E_{Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + 0{,}03\log[Cu^{2+}] = 0{,}34V + 0{,}03\log[Cu^{2+}]$
$E_{Fe} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}03\log[Fe^{2+}] = -0{,}44V + \log[Fe^{2+}]$

Pour calculer E_{Cu} et E_{Fe} , il faut déterminer les concentrations $[Cu^{2+}]$ et $[Fe^{2+}]$.

Le tableau d'avancement de la réaction globale est :

	Cu^{2+}	+ Fe	$\leftrightarrow$ Cu	+ Fe^{2+}
Initialement	0,1	-	-	0,1
Avancement	-X	-	-	+X
A l'éqilibre	0,1-X	-	-	0,1+X

Le cation Cu^{2+} est le réactif limitant.
La constante d'équilbre est très élevée, ce qui permet d'écrire à l'équilibre :

$[Cu^{2+}] = 0{,}1 - X = \varepsilon \rightarrow X = 0{,}1M$
$[Fe^{2+}] = 0{,}1 + X = 0{,}2M \rightarrow [Cu^{2+}] = \frac{[Fe^{2+}]}{K} = 2\,.10^{-27}\ M$
$[Fe^{2+}] = 0{,}2M$
$[Cu^{2+}] = 2.10^{-27}M$

Calcul, à l'équilbre, du potentiel des électrodes

A l'équilibre électrochimique, ΔE (fem)=0V, d'où :

$E_{Cu} = E_{Fe} = -0{,}44 + 0{,}03\log[Fe^{2+}] = -0{,}46V$

Exercice II

On considère la pile Mn(s) /$Mn(OH)_2$(s)// Cu^{2+}(10^{-2}M) /Cu(s) dont le fil de manganèse (Mn(s) est plongé dans une solution saturée de $Mn(OH)_2$(s) de pH égal à 9,86.
1) Exprimer Ks d'une part, en fonction des concentrations des ions OH^{-} et Mn^{2+} et d'autre part, en fonction de S. Déterminer les valeurs de S et de pKs.

Réaction de dissolution de $Mn(OH)_2$:

	$Mn(OH)_2$ (s)	$\rightarrow$ Mn^{2+}	+ $2OH^{-}$
Initaialement	*solide*	0	ε
Avancement	-S	+S	2S
Equilibre	*solide*	S	2S

$K_S = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = s(2s)^2 = 4S^3$
$pH = 9{,}86 \rightarrow pOH = 4{,}14$ et $[OH^-] = 7{,}24.10^{-5}M$
$2S = 7{,}24.10^{-5}$ et $S = 3{,}62.10^{-5}$ M
$K_S = 4S^3 = 1{,}9.10^{-13} \leftrightarrow pK_s = 12{,}72$

2) Calculer le potentiel de chacune des électrodes et donner le schéma de la pile en question, en précisant la polarité de ses pôles. Donner la valeur de la fe.m. de cette pile.

Demi-réactions d'oxydo-réduction et potentiels des électrodes :

- Electrode de Mn

$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn \qquad \Delta G_1$

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RTLnQ = -2\,FE_{Mn(OH)_2/Mn} = \Delta G_1^0 + RTLnQ = -2F\,E^0_{Mn(OH)_2/Mn} + RTLn\frac{1}{[Mn^{2+}]}$$

Avec
$[Mn^{2+}] = S = 3{,}62.10^{-5}\ M$

$$E_{Mn} = E^0_{Mn(OH)_2/Mn)} - \frac{RT}{2F}Ln\frac{1}{[Mn^{2+}]} = E^0_{Mn(OH)_2/Mn} - \frac{0{,}06}{2}\log\frac{1}{[Mn^{2+}]} = E^0_{Mn(OH)_2/Mn} + \frac{0{,}06}{2}\log[Mn^{2+}]$$

$$E_{Mn} = -1{,}56V + 0{,}03\log S = -1{,}56V + 0{,}03\log(3{,}62.10^{-5}) = -1{,}69V$$

- **Electrode de Cu**

$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu \qquad \Delta G_2$

$$\Delta G_2 = -2\,FE_{Cu} = \Delta G_2^0 + RTLnQ = -2\,FE_{Cu} = \Delta G_2^0 + RTLnQ = -2FE^0_{Cu^{2+}/Cu} + RTLn\frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + 0{,}03\log[Cu^{2+}] = (0{,}34 - 0{,}06)V = 0{,}28V$$

- **Polarité des électrodes**

On remarque que $E_{Cu} > E_{Mn}$
L'électrode de Cu est la cathode ou le pôle positif.
L'électrode de Mn est l'anode ou le pôle négatif.

- **Valeur de la fem (ΔE)**

$\Delta E = E_{Cu} - E_{Mn} = 0{,}28V - (-1{,}69)V = 1{,}97V$

3) Indiquer les demi-réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu au niveau de chacune des électrodes et donner la réaction globale de la pile.

On a réduction à la cathode et oxydation à l'anode.

Electrode de cuivre :
Réduction : $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$
Electrode de Manganèse :
Oxydation : $Mn \leftrightarrow Mn^{2+} + 2e^-$

Réaction globale de la pile :

$$Cu^{2+} + Mn \leftrightarrow Cu + Mn^{2+}$$

Le tableau d'avancement de la réaction globale est :

	Cu^{2+}	+ Mn	$\leftrightarrow$ Cu +	Mn^{2+}
Initialement	0,01	-	-	S

Avancement	-X	-	-	+X
A l'éqilibre	0,01-X	-	-	S+X

4) Déterminer le potentiel standard E°(Mn^{2+} / Mn(s) du couple Mn^{2+}/Mn(s).

On a dans ce cas :

$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn$ $\qquad \Delta G_1^0 = -2FE^0_{Mn^{2+}/Mn}$

$Mn(OH)_2 \leftrightarrow Mn^{2+} + 2OH^-$ $\qquad \Delta G_2^0 = -RTLnK_s$

$Mn(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Mn + 2OH^-$ $\qquad \Delta G^0_{Mn(OH)_2/Mn} = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$

$$\Delta G^0_{Mn(OH)_2/Mn} = \Delta G^0_{apparent} = -2F\Delta E^0_{Mn(OH)_2/Mn} = -2FE^0_{apparent} = -2FE^0_{Mn^{2+}/Mn} - RTLnK_s$$

$$E^0_{apparent} = E^0_{Mn^{2+}/Mn} + \frac{RT}{2F}LnK_s = E^0_{Mn^{2+}/Mn} + 0{,}03logK_s$$

$$E^0_{Mn^{2+}/Mn} = E^0_{apparent} - 0{,}03logK_s = -1{,}56 + 0{,}03pK_s = -1{,}18V$$

5) Après une certaine durée de fonctionnement, le pH de l'anode devient égal à 9,0. Calculer, dans ce cas, la fem de la pile.

Le calcul de la fem de la pile exige la connaissance des potentiels E_{Cu} et E_{Mn}. Pour cela il faut déterminer au préalable, les concentrations $[Mn^{2+}]$ et $[Cu^{2+}]$.

Calcul de $[Mn^{2+}]$ et $[Cu^{2+}]$

On a
$pH = 9{,}0 \rightarrow [OH^-] = S = 10^{-5}M$
Ceci conduit à :
$[Mn^{2+}] = \frac{K_S}{[OH^-]^2} = 1{,}9x10^{-3}M$
Le tableau d'avancement de la réaction de fonctionnement de la pile permet d'écrire :
$[Cu^{2+}] = 0{,}01 - X$ et $[Mn^{2+}] = S + X = 1{,}9x10^{-3}M \rightarrow X = (1{,}9x10^{-3} - 10^{-5}) = 1{,}89x10^{-3}M$
Ceci permet d'obtenir :
$[Cu^{2+}] = 8{,}11x10^{-3}M$

Calcul de E_{Cu}, E_{Mn} et de fem (ΔE)

$\Delta E = E_{Cu} - E_{Mn}$
$E_{Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + 0{,}03log[Cu^{2+}] = 0{,}34V + 0{,}03log\,(8{,}11x10^{-3}) = 0{,}28V$
$E_{Mn} = E^0_{Mn^{2+}/Mn} + 0{,}03log[Mn^{2+}] = -1{,}18V + 0{,}03log\,(1{,}9x10^{-3}) = -1{,}26V$
La fem devient donc égale à :

$\Delta E = E_{Cu} - E_{Mn} = 1{,}54$ V

6) Calculer à l'équilibre, le potentiel de chaque électrode, ainsi que le pH de l'anode.

Le cation Cu^{2+} est le réactif limitant (excés de Mn,s). Le fonctionnement de la pile est accompagné d'une diminution de pH de l'anode.

	Cu^{2+}	+ Mn	↔ Cu	+ Mn^{2+}
Initialement	0,01	-	-	S
Avancement	-X	-	-	+X
A l'equilibre	0,01-X_{max}	-	-	S+ X_{max}
	X_{max}=0,1			S+0,01

$K_S = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = (S + 0{,}01)(2S)^2$

Ks étant faible, on peut alors négliger S devant 0,01, d'où :

$K_S = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}01)(2S)^2 \rightarrow 4S^2 = 100K_S$

$\log 4 + 2\log S = 2 + \log K_s = 2 - pK_s = -10{,}72 \rightarrow \log S = -5{,}66 \leftrightarrow S = 2{,}1910^{-6}M$

Ceci permet d'écrire:

$[Mn^{2+}] = S + 0{,}01M \sim 0{,}01M$ et $[OH^-] = 2S = 2x2{,}1910^{-6}M = 4{,}38x10^{-6}M$

Potentiels des électrodes

A l'équilibre la fem de la pile est nulle. Les deux électrodes ont donc, dans ce cas, le même potentiel.

$$E_{Cu} = E_{Mn} = E^0_{Mn^{2+}/Mn} + \frac{0{,}06}{2}\log[Mn^{2+}] = -1{,}18 + 0{,}03\log(10^{-2}) = -1{,}24V$$

Calcul à l'équilibre, du pH de lélectrode de Mn

A l'équilibre, la concentration des ions OH^- est telle que :

$[OH^-] = 4{,}38x10^{-6}M \leftrightarrow pH = 8{,}64$

Exercice III

On considère une solution A, qui contient Fe^{3+} et Fe^{2+} à des concentrations initriales respectivement égales à 0,1M. On ajoute, sans variation de volume, NaOH à cette solution.

1) *Ecrire les réactions de précipitation de $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$.*

Réactions de précipitation

$$Fe^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$$

2)- Donner les expressions des produits de solubilité, K_s ($Fe(OH)_3$, s) et K_s ($Fe(OH)_2$, s), respectivement en fonction de $[Fe^{3+}]$, $[OH^-]$, et de $[Fe^{2+}]$, et$[OH^-]$. Calculer le pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$.

Expressions de K_s ($Fe(OH)_3$, s) et K_s ($Fe(OH)_2$, s)

$K_S(Fe(OH)_3, s) = [Fe^{3+}][OH^-]^3$

$K_S(Fe(OH)_2, s) = [Fe^{2+}][OH^-]^2$

Calcul du pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$

- **Précipitation de $Fe(OH)_3$**

  On a initialement $\left[Fe^{3+}\right] = 0{,}1M$. Ceci permet d'écrire dans ces conditions :

  $$[OH^-]^3 = \frac{K_S(Fe(OH)_3, s)}{[Fe^{3+}]} = \frac{10^{-37}}{0{,}1} = 10^{-36} \rightarrow [OH^-] = 10^{-12} \leftrightarrow pOH = 12 \text{ et } pH = 2$$

- **Précipitation de $Fe(OH)_2$**

  On a dans ce cas aussi $[Fe^{2+}] = 0{,}1M$. Par conséquent on peut écrire :

$$[OH^-]^2 = \frac{K_S(Fe(OH)_2, s)}{[Fe^{2+}]} = \frac{10^{-15}}{0,1} = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = 10^{-7,5} \leftrightarrow pOH = 7,5 \text{ et } pH = 6,5$$

Il apparait donc que la précipitation de **$Fe(OH)_3$** a lieu à des pH acides, alors que celle de **$Fe(OH)_2$** intervient à des pH presque neutres.

3)0n réalise la pile suivante:

Pt / Fe^{3+} (0,1M) ; Fe^{2+} (0,1M) pH=1// Zn^{2+}(0,1M) / Zn
Soultion A Solution B

a- Calculer le potentiel des électrodes et préciser les demi-réactions d'oxydoréduction qui y ont lieu en indiquant l'anode et la cathode. Déterminer la f.e.m. de la pile.

<u>Calcul du potentiel des électrodes</u>

Les demi-réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans ce cas sont les suivantes :

$$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+} \qquad \Delta G_1^0 = -2FE^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$
$$Zn^{2+} + 1e^- \leftrightarrow Zn \qquad \Delta G_2^0 = -2FE^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

Les potentiels E_{Pt} et E_{Zn} sont donnés par les relations :
Le pH de l'électrode Fe^{3+}/Fe^{2+} étant égal à1, permet de considérer l'absence du phénomène de précipitation de $Fe(OH)_3$ et de $Fe(OH)_2$.

$$E_{Pt} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77\ V$$

Le potentiel E_{Zn} est donné par :

$$E_{Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0,06\log[Zn^{2+}] == E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\ V$$

On constate que $E_{Pt} > E_{Zn}$ ce qui permet de conclure que :

- L'électrode de Pt / Fe^{3+} ;Fe^{2+} est la cathode (pôle positif) . Elle est le lieu de la réduction $Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$
- L'électrode de Zn est l'anode (pôle négatif). Elle est le lieu de l'oxydation $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 1e^-$

<u>Calcul de la fem (ΔE) de la pile</u>

$$\Delta E = E_{Pt} - E_{Zn} = \Delta E^0 = 1,53\ V$$

b-Donner la réaction globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

<u>Réaction globale de la pile – constante d'équilibre</u>

La réaction de fonctionnement de la pile est la suivante :

$$2Fe^{3+} + Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{2+} \qquad \Delta G_g$$

Avec $\Delta G_g^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -2F\left(E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Zn^{2+},Zn}\right) = -2F\Delta E^0$

$\Delta G_g = \Delta G_g^0 + RTLnK = 0 \rightarrow RTLnK = -\Delta G_g^0 = -2F\Delta E^0$

$0,06\log K = -2\Delta E^0 \rightarrow 0,03\log K = 1,53 \leftrightarrow \log K = 51$

c-On ajoute (dans les conditions initiales), sans variation de volume, NaOH dan la solution A. Le pH (à l'équilibre) étant égal à 3, déterminer dans ce cas, la nouvelle force électromotrice de la pile.

Le pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$ est égal à 2. Par conséquent lorsque le pH est égal à 3, on a précipitation de Fe(III). Il faut noter que ceci n'est pas le cas de $Fe(OH)_2$ qui n'apparait qu'à partir de pH=6.5.
Dans ces conditions le potentiel E_{Zn} ne varie pas, alors que E_{Pt} varie. E_{Pt} est donné par

$$E_{Pt} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Avec $[Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]_0 = 0{,}1M$, alors que $[Fe^{3+}]$ devient égal à

$$[Fe^{3+}] = \frac{Ks(Fe(OH)_3}{[OH^-]^3}$$

Pour pH=3, on a $[OH^-] = 10^{-11}M$, ce qui permet d'obtenir $[Fe^{3+}] = 10^{-4}M$.
Par conséquent on a :

$$E_{Pt} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77V + 0{,}06\log\frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0{,}59\ V$$

La fem de la pile est dans ce cas égale à :

$$\Delta E = E_{Pt} - E_{Zn} = (0{,}59 + 0{,}76)V = 1{,}35\ V$$

d-Calculer le potentiel standard apparent E°($Fe(OH)_3$,(s) / Fe^{2+}).

Cette question va être traitée d'une seconde façon qui est différente de celle donnée dans l'exercice II. En effet :

La demi-réaction d'oxydo-réduction est donnée dans ce cas par :

$$Fe(OH)_3 + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+} + 3OH^-$$

On sait d'après ce qui précède que

$$E_{Fe(OH)_3\,/OH^-} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

$$E_{Pt} = E^0_{Fe(OH)_3\,/OH^-} + 0{,}06\log\frac{1}{[OH^-]^3[Fe^{2+}]} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{Pt} = E^0_{Fe(OH)_3/OH^-} + 0{,}06\log\frac{1}{[OH^-]^3} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log[Fe^{3+}]$$

$$E^0_{Fe(OH)_3\,/OH^-} = E^0_{apparent} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log[Fe^{3+}] - 0{,}06\log\frac{1}{[OH^-]^3}$$

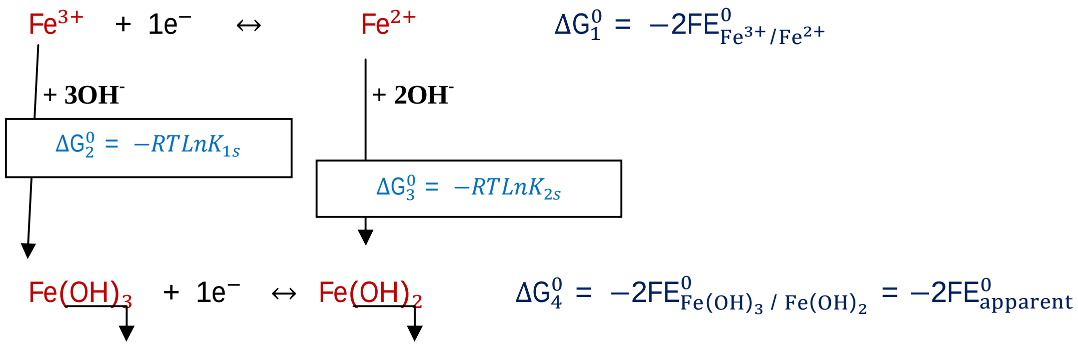
$$E^0_{apparent} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}06\log[Fe^{3+}][OH^-]^3$$

$$Ks_{Fe(OH)_3} = K_{1s} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

$$E^0_{apparent} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0{,}06pK_{1s} = 0{,}77\ V - 0{,}06x37\ V = -1{,}45V$$

e-Que devient la fem de la pile lorsque le pH de la solution A est égal à 8. Déterminer dans ces conditions, le potentiel standard apparent E°($Fe(OH)_3$,s / $Fe(OH)_2$,s).

On peut écrire dans ce cas



Ce qui permet d'obtenir

$\Delta G_4^0 = -\Delta G_2^0 + \Delta G_1^0 + \Delta G_3^0$

$-2FE^0_{Fe(OH)_3\,/\,Fe(OH)_2} = RTLnK_{1s} - 2FE^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - RTLnK_{2s}$

$E^0_{Fe(OH)_3\,/\,Fe(OH)_2} = -\frac{RT}{2F}LnK_{1s} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{2F}LnK_{2s}$

$E^0_{Fe(OH)_3\,/\,Fe(OH)_2} = -0{,}03logK_{1s} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}03logK_{2s}$

$E^0_{Fe(OH)_3\,/\,Fe(OH)_2} = 0{,}03(pK_{1s} - pK_{2s}) + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

$E^0_{Fe(OH)_3\,/\,Fe(OH)_2} = 0{,}03(37 - 15)V + 0{,}77V = 1{,}43\,V$

Exercice IV

Soit une électrode constituée d'une lame de Pb plongée dans une solution saturée de $PbSO_4$ et où ont lieu les réactions suivantes:

$$Pb^{2+} + 2e^- \Longleftrightarrow Pb$$
$$PbSO_4 \Longleftrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

1) *Donner la réaction globale et exprimer le potentiel E de cette électrode, d'une part en fonction de E°(Pb^{2+}/Pb) et [Pb^{2+}] et d'autre part, en fonction de E°($PbSO_4$/Pb) et [SO_4^{2-}].*

Demi-réactions d'oxydo-réduction

$PbSO_4 \leftrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ $\qquad \Delta G_1 = 0 \rightarrow \quad \Delta G_1^0 = -RTLnK_s$

$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$ $\qquad \Delta G_2^0 = -2FE^0_{Pb^{2+}/Pb}$

La réaction globale au niveau de cette électrode est:

$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$ $\qquad \Delta G_g^0 = -2FE^0_{PbSO_4/Pb}$

Avec

$\Delta G_g = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_2 \rightarrow -2FE_{PbSO_4/Pb} = -2FE_{Pb^{2+}/Pb} \leftrightarrow E_{PbSO_4/Pb} = E_{Pb^{2+}/Pb}$

$\Delta G_g^0 = -2FE^0_{PbSO_4/Pb} = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = -RTLnK_s - 2FE^0_{Pb^{2+}/Pb}$

On a

$\Delta G_g = -2FE_{PbSO_4/Pb} = \Delta G_g^0 + RTLnK = -2FE^0_{PbSO_4/Pb} + RTLn\frac{[SO_4^{2-}]}{[Pb^{2+}]}$

$E_{PbSO_4/Pb} = E^0_{PbSO_4/Pb} + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{1}{[SO_4^{2-}]} = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0{,}06}{2}\log[Pb^{2+}]$

1) *Calculer le produit de solubilité, Ks, de $PbSO_4$ sachant que E°(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 V et E°($PbSO_4$/Pb)=-0,37V.*

$-2FE^0_{PbSO_4/Pb} = -RTLnK_s - 2FE^0_{Pb^{2+}/Pb} \rightarrow RTLnK_s = 2F(E^0_{PbSO_4/Pb} - E^0_{Pb^{2+}/Pb})$

Et $0{,}03logK_s = \left(E^0_{PbSO_4/Pb} - E^0_{Pb^{2+}/Pb}\right) \rightarrow logK_s = -8 \leftrightarrow K_s = 10^{-8}$ *et* $pK_s = 8$

2) Calculer la solubilité S de $PbSO_4$ et déterminer le potentiel de l'électrode.

On a

$K_s = [SO_4^{2-}][Pb^{2+}] = S^2 \rightarrow S = 10^{-4}M$

$E_{Pb} = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + 0{,}03\log[Pb^{2+}] = -0{,}13 + 0{,}03\log S = -0{,}16V$

3) *On réalise une pile en associant cette électrode avec une électrode à hydrogène (dans les conditions standard). Lorsque la solution acide de l'électrode à hydrogène est une, solution de CH_3CO_2H (1 M), la fe.m. de la pile considérée est égale à 0,02 V. Déterminer la concentration en ions H_3O^+ de la solution acide et en déduire la valeur du pK_a de l'acide acétique sachant que dance ce cas, le facteur de dissociation $I < 0{,}025$.*

Polarité des électrodes : le courant électrique circule du potentiel le plus élevé (cathode) vers le potentiel le moins élevé (anode). Ainsi, l'électrode d'hydrogène est la cathode et celle de plomb est l'anode.

La fem (ΔE) est dans ce cas donnée par :
$\Delta E = E_{Pt} - E_{Pb}$ avec $E_{Pb} = -0{,}16V$
Pour déterminer ΔE, il faut alors calculer le potentiel de l'électrode à hydogène (E_{Pt}). On a
$E_{Pt} = E^0_{H^+/H^2} + 0{,}06\log[H^+] = 0 - 0{,}06pH$
$\Delta E = E_{Pt} - E_{Pb^{2+}/Pb} = 0{,}02V \rightarrow E_{Pt} = 0{,}02 - 0{,}16 = -0{,}14V = -0{,}06pH \leftrightarrow pH = 2{,}33$
Puisqu' on a dans ce cas, $I = \frac{K_a}{C} < 0{,}025$, alors la concentration $[H^+]$ est donnée par :
$[H^+] = \sqrt{K_aC} \rightarrow [H^+]^2 = K_aC = K_a\ (C = 1M) \leftrightarrow pK_a = 2pH = 4{,}66$